

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-174882

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

(51)Int.Cl.

B01J 35/02

B01J 21/06

C02F 1/30

C02F 1/72

(21)Application number : 08-353588

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 16.12.1996

(72)Inventor : TOUGETA HIROSHI
NONAMI TOORU
FUKAYA MITSU HARU
WATANABE EIJI
ISEDA KOZO

(54) CATALYST FOR WATER TREATMENT AND TREATMENT OF WATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for water treatment capable of rapidly and continuously performing water treatment under a mild condition, having high performance and easy in handling and an economical water beating method.

SOLUTION: The catalyst for water treatment is formed by covering the surface of a porous body with a titanium oxide film and adsorbing an oxidizing agent such as hydrogen peroxide, ozone, oxygen. An environmental contaminating material is efficiently adsorbed on the catalyst by feeding the catalyst to a water to be treated, which is contaminated by an environmental contaminating material, and irradiating with light while stirring or the like and is rapidly and efficiently oxidation-decomposed into carbon dioxide or the like to be made harmless by the strong oxidizing force of an activated oxygen species having extremely large oxidation potential, which is generated by the reaction of electrons and positive holes generated on the titanium oxide film by the light irradiation with the adsorbed oxidizing agent such as hydrogen peroxide, ozone, oxygen.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3118558

[Date of registration] 13.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-174882

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

21/06

21/06

M

C 0 2 F 1/30

C 0 2 F 1/30

1/72

1/72

1 0 1

1 0 1

審査請求 有 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-353588

(22) 出願日

平成8年(1996)12月16日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 埜田 博史

愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番

地 猪子石住宅4棟301号

(72) 発明者 野浪 亨

愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番

地 猪子石住宅1棟302号

(72) 発明者 深谷 光春

愛知県名古屋市千種区北千種1丁目6番32

号 北千種住宅2棟501号

(74) 指定代理人 工業技術院名古屋工業技術研究所長

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水処理用触媒及び水処理方法

(57) 【要約】

【課題】 水処理を温和な条件で容易にかつ迅速に連続的に行うことができる高性能で取扱い易い水処理用触媒及び経済的な水浄化法の提供を目的とする。

【解決手段】 本発明の水処理用触媒は、多孔体の表面を酸化チタン膜で被覆し、過酸化水素、オゾン、酸素などの酸化剤を吸着させたことを特徴としている。これを環境汚染物質で汚染された処理すべき水に入れ、攪拌などをしながら光を照射することにより、環境汚染物質を効率良く吸着し、光の照射によって酸化チタン膜に生成した電子と正孔が、吸着されていた過酸化水素、オゾン、酸素などの酸化剤と反応して、極めて大きな酸化ポテンシャルを有する活性酸素種を生成し、その強力な酸化力により、環境汚染物質を迅速かつ効率良く炭酸ガスなどに酸分解し、無害化することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔体の表面を酸化チタン膜で被覆し、過酸化水素、オゾン、酸素の内から選ばれた少なくとも一種の酸化剤を吸着させたことを特徴とする水処理用触媒。

【請求項2】 多孔体が活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライト、粘土焼結体、多孔質ガラス、フォームセラミックス、泡金属、フォームプラスチックの内から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載の水処理用触媒。

【請求項3】 酸化チタン膜の結晶形がアナターゼであることを特徴とする請求項1または2記載の水処理用触媒。

【請求項4】 酸化チタン膜で表面が覆われ、過酸化水素、オゾン、酸素の内から選ばれた少なくとも一種の酸化剤を吸着した多孔体を、処理すべき水に入れ、光を照射することを特徴とする水処理方法。

【請求項5】 酸化チタン膜で表面が覆われ、過酸化水素、オゾン、酸素の内から選ばれた少なくとも一種の酸化剤を吸着した多孔体を、処理すべき水に入れ、攪拌しながら光を照射することを特徴とする水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、廃水処理や浄水処理、あるいは水の殺菌や殺藻などを行うための水処理用触媒及び水処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、生活排水や産業廃水などによる水質汚染、特に、現在行われている活性汚泥法などの水処理法では処理が難しい有機塩素系の溶剤や農薬、合成洗剤（界面活性剤）、合成染料など、種々の化学物質による水源の汚染などが広範囲に進んでおり、環境の汚染が重大な社会問題となっている。

【0003】現在広く行われている廃水処理法は活性汚泥法であるが、この方法は微生物という生き物を用いるため温度、pH、ガス雰囲気、毒性などの反応条件が厳しく、しかも上述の農薬や有機溶剤（特にハロカーボン）、界面活性剤（特に側鎖の付いたもの）、合成染料などの分解・除去が困難であるという欠点を持っている。

【0004】半導体に光を照射すると強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔が生成し、半導体に接触した分子種を酸化還元作用により分解する。半導体のこのような作用、すなわち光触媒作用を利用することによって、水中に溶解している有機溶剤や農薬、界面活性剤、合成染料などの環境汚染物質の分解除去を行うことができる。この方法は半導体と光を利用するだけであり、微生物を用いる生物処理などの方法に比べて、温度、pH、ガス雰囲気、毒性などの反応条件の制約が少なく、しかも生物処理法では処理しにくい有機ハロゲン

化合物や有機リン化合物のようなものでも容易に分解・除去できるという長所を持っている。しかし、これまで行われてきた光触媒による有機物の分解除去の研究では、光触媒として半導体粉末が用いられていた（例えば、A. L. Pruden and D. F. Ollis, Journal of Catalysis, Vol.82, 404 (1983)、H. Hidaka, H. Jou, K. Nohara, J. Zhao, Chemosphere, Vol.25, 1589 (1992)、久永輝明、原田賢二、田中啓一、工業用水、第379号、12 (1990)）。そのため、光触媒としての取扱いや使用が難しく、水処理の場合、光触媒粉末を回収するため、処理した水を濾過しなければならないが、光触媒が微粉末であるため目詰まりを起こしたりして、濾過が容易でなく、処理物と光触媒との分離や回収が困難で、連続的に水処理できないなどの問題があった。加えて、高濃度の廃水処理に時間がかかり過ぎるという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の点に鑑み、水質汚染に対処して、活性汚泥法では処理しにくい農薬や有機溶剤（特にハロカーボン）、界面活性剤（特に側鎖の付いたもの）、合成染料などで汚染された水を温和な条件で容易にかつ迅速に処理して浄化することができる高性能で取扱い易い水処理用触媒及び経済的な水浄化法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、酸化チタン膜で表面が覆われ、過酸化水素、オゾン、酸素などの酸化剤を吸着した多孔体を化学物質で汚染された水に入れ、光を照射することによって、化学物質が迅速かつ効率良く炭酸ガスなどに酸化分解され、無害化されることを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】本発明は、多孔体の表面を酸化チタン膜で被覆し、過酸化水素やオゾン、酸素を吸着させた水処理用触媒、及びそれを処理すべき水に入れ、光を照射することによる水処理方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる多孔体は、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライト、粘土焼結体、多孔質ガラス、フォームセラミックス、泡金属、フォームプラスチックなど、いろいろなものが挙げられるが、光を透過するという点でシリカゲルや多孔質ガラスが特に好ましい。

【0009】本発明に用いられる多孔体の形状は、粒状、板状、円筒状、角柱状、円錐状、球状、瓢箪型、ラグビーボール型など、どのような形であっても良い。

【0010】多孔体表面への酸化チタン膜の被覆は、蒸着やPVD、CVD、スパッタリング、ゾルゲル法によるチタニアゾルのコーティング、超微粒子の酸化チタンの固着など、いろいろな方法によって行われる。

【0011】本発明に用いられる酸化チタン膜は、光触

媒として高性能の、結晶形がアナターゼであることが好ましい。ルチルやブルッカイト、非晶質のものは光触媒としての活性が低いため、あまり好ましくない。

【0012】本発明の水処理用触媒は、酸化チタン膜で表面が覆われた多孔体に過酸化水素、オゾン、酸素などの酸化剤を吸着させることによって調製される。

【0013】こうして得られた本発明の水処理用触媒を化学物質で汚染された水に入れ、光を照射することによって、多孔体が水中に溶解している化学物質を効率良く吸着し、光の照射によって酸化チタン膜に生成した電子と正孔が、吸着されていた過酸化水素、オゾン、酸素などの酸化剤と反応して、極めて大きな酸化ポテンシャルを有する活性酸素種を生成し、その強力な酸化力により、化学物質が迅速かつ効率良く炭酸ガスなどに酸化分解され、無害化される。この際、攪拌することにより、処理速度を大幅に増大させることができる。

【0014】また、本発明の水処理用触媒の酸化チタン膜の表面に、白金やロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛などの金属が担持されていると、化学物質の酸化分解速度がさらに大きくなる。

【0015】こうして得られた本発明による多孔質光触媒は多孔質で比表面積が大きいため、水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を効率良く吸着し、太陽光や蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光の照射で表面の酸化チタン薄膜に生成した電子や正孔と吸着されていた過酸化水素、オゾン、酸素が反応して生成する活性酸素種の極めて強い酸化力により、炭酸ガスなどに迅速かつ連続的に分解除去することができる。

【0016】次に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は当該実施例によって何ら限定されるものではない。

【実施例】

実施例1

直径3mmの粒状発泡ポリエチレン（比表面積15m²/g）を加熱して表面を融解し、粒径7nmのアナターゼの酸化チタンの超微粒子のスラリーをコーティングした。これを濃度31%の過酸化水素水の入ったビーカーに入れ、十分に吸着させた。得られた水処理用触媒を用いて、ハイテク産業やクリーニング業で溶剤や洗浄剤として広く使用され、地下水や土壌を汚染しているトリクロロエチレンの分解を行った。10ppmの濃度のトリクロロエチレンの水溶液18mlを石英ガラス製試験管に入れ、その中に得られた水処理用触媒を0.1gを入れた後、500Wの高圧水銀ランプの光を照射した。1時間後、反応液に含まれるトリクロロエチレンの量をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、トリクロロエチレンは分解されて、検出されなかった。

【0017】実施例2

チタンテトラブトキシドに無水エタノールとトリエタノールアミンと水を添加して透明なゾル液を調製し、滴下法により球状シリカゲルの表面に酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、このゾル液を少量、直径約5mmの球状シリカゲル（比表面積450m²/g）の表面に滴下し、余分な液を落として乾燥した後、室温から徐々に600℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。これを3回繰り返して球状シリカゲルの表面に酸化チタン膜を作った。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。これを濃度31%の過酸化水素水の入ったビーカーに入れ、十分に吸着させた。得られた水処理用触媒を用いて、染色排液の脱色を行った。モデル排液としてエオシン100ppmの水溶液3mlを石英セルに入れた後、得られた水処理用触媒1.5gを入れ、300Wのキセノンランプを照射し、UV-可視吸収スペクトルを測定した。その結果、1時間後、完全に脱色されて無色透明になった。

【0018】実施例3

チタンテトライソプロポキシドにイソプロパノール、ジエタノールアミンを添加して透明なゾル液を調製し、スプレー法により粒状ゼオライトの表面に酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、直径2mm、長さ3mmの粒状ゼオライト（比表面積30m²/g）を微細な金網の上で揺すりながらゾル液をスプレーし、乾燥した後、室温から徐々に620℃にまで加熱昇温して焼成した。これを4回繰り返して粒状ゼオライトの表面に酸化チタン膜を作った。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。これを真空デシケーターの中に入れ、外からオゾンを注入して、十分に吸着させた。得られた水処理用触媒を用いて、現在、ハイテク産業やクリーニング業で溶剤や洗浄剤として広く使用され、地下水や土壌を汚染しているテトラクロロエチレンの分解を行った。10ppmの濃度のテトラクロロエチレンの水溶液18mlを石英ガラス製試験管に入れ、その中に得られた水処理用8gを浸し、200Wの低圧水銀ランプの光を照射した。1.5時間後、反応液に含まれるテトラクロロエチレンの濃度をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、テトラクロロエチレンが分解されて濃度が0ppmに減少していた。

【0019】実施例4

チタンテトライソプロポキシドにエタノールとN-エチルジエタノールアミンを添加して透明なゾル液を調製し、滴下法により粒状活性炭の表面に酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、80℃に加熱した10%の硝酸水溶液で処理した直径約3mmの粒状活性炭（比表面積250m²/g）の表面にこのゾル液を少量、滴下し、余分な液を落として乾燥した後、300℃の温度で加熱焼成した。これを5回繰り返して粒状活性炭の表面

に酸化チタン膜を作った。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。これを真空デシケーターの中に入れ、外から酸素を注入して、十分に吸着させた。得られた水処理用触媒を用いて、この多孔質光触媒を用いて、酢酸の分解を行った。20ppmの濃度の酢酸の水溶液10mlを石英容器に入れ、その中に得られた水処理用触媒5gを浸し、攪拌しながら500Wの超高圧水銀ランプの光を照射した。1時間後、得られた反応液に含まれる酢酸の濃度をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、酢酸が分解されて0%になっていた。

【0020】実施例5

直径5mmの球状活性アルミナの表面(比表面積80m²/g)にスパッタリングにより酸化チタン膜をコーティングした。その後、室温から徐々に550℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。これを2g/lの塩化白金酸カリウムのエタノール水溶液に漬け、マグネチックスターラーで攪拌しながら、100Wの水銀ランプの光を1時間照射し、光電着法で酸化チタン膜の表面に白金をコートした。これを乾燥した後、濃度31%の過酸化水素水の入ったビーカーに入れ、十分に吸着させた。得られた水処理用触媒を用いて、有機リン系の農薬である4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの分解を行った。50ppmの濃度の4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの水溶液18mlを硬質ガラス試験管に入れ、その中に得られた水処理用触媒1gを入れ、500Wのキセノンランプの光を照射した。1時間後、反応液に含まれる4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの量をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートは分解されて濃度が0%に減少していた。

【0021】実施例6

チタンテトライソプロポキシドに水と硝酸を添加して透明なチタニアゾルを調製し、浸漬法により粘土焼結体の表面に酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、このチタニアゾルの中に径約8mmほどの大きさの粘土焼結体(比表面積10m²/g)を浸漬し、余分な液を落として乾燥した後、室温から徐々に650℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。これを3回繰り返して粘土焼結体の表面に酸化チタン膜を作った。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。これを硫酸銅水溶液に漬け、室温から徐々に650℃の温度にまで加熱昇温して焼成した後、濃度31%の過酸化水素水の入ったビーカーに入れ、十分に吸着させた。得られた水処理用触媒を用いて、染色排液の脱色を行った。モデル排液としてメチルオレンジ200ppmの水溶液3mlを石英セルに入れ、その後、得られた水処理用触媒2gを入れ、500Wの超

高圧水銀ランプを照射し、UV-可視吸収スペクトルを測定した。その結果、1時間後、完全に脱色されて無色透明になった。

【0022】実施例7

径約7mmほどの大きさの発泡アルミニウム(比表面積8m²/g)の表面にPVDにより酸化チタン膜をコーティングした。その後、室温から徐々に550℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。これを真空デシケーターの中に入れ、外からオゾンを注入して、十分に吸着させた。得られた水処理用触媒を用いて、エタノールの分解を行った。300ppmのエタノール水溶液15mlを硬質ガラス試験管に入れた後、得られた水処理用触媒2gを入れ、500Wのキセノンランプを照射した。1時間後、反応液に含まれるエタノールの濃度をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、0%に減少していた。

【0023】実施例8

チタンテトラブトキシドにエタノール、トリエタノールアミンを添加して透明なゾル液を調製し、浸漬法により多孔質ガラスの表面に酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、このゾル液の中に径約8mmほどの多孔質ガラス(比表面積150m²/g)を浸漬し、余分な液を落として乾燥した後、室温から徐々に550℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。これを4回繰り返して多孔質ガラスの表面に酸化チタン膜を作った。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。これを真空デシケーターの中に入れ、外から酸素を注入して、十分に吸着させた。得られた水処理用触媒を用いて、現在、ハイテク産業やクリーニング業で溶剤や洗浄剤として広く使用され、地下水や土壌を汚染して問題となっているトリクロロエタンの分解を行った。15ppmの濃度のトリクロロエタンの水溶液3mlを石英セルに入れ、その中に得られた水処理用3gを浸し、15Wのブラックライト5本の光を照射した。3時間後、反応液に含まれるトリクロロエタンの濃度をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、トリクロロエタンが分解されて濃度が0ppmに減少していた。

【0024】実施例9

チタンテトライソプロポキシドにエタノール、ジエタノールアミンを添加して透明なゾル液を調製し、フォームセラミックスの表面にディップコーティング法により酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、直径2cm、長さ5cmのフォームセラミックス(比表面積5m²/g)をゾル液に漬け、ゆっくりと引き上げた後、室温から徐々に650℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。これを濃度31%の過酸化水素水の入ったビーカーに入れ、十分

に吸着させた。得られた水処理用触媒を用いて、有機リン系の農薬であるパラチオンの分解を行った。10ppmの濃度のパラチオンの水溶液50mlを硬質ガラス製ビーカーに入れ、その中に得られた水処理用触媒を入れ、200Wの高圧水銀ランプ3本の光を三方から照射した。2時間後、反応液に含まれるパラチオンの量を液体クロマトグラフを用いて測定した結果、分解されて0になっていた。

【0025】

【発明の効果】本発明は以上説明したように、水中に溶解している有機化合物などの環境汚染物質を温和な条件で容易にかつ迅速に処理して浄化することができる高性能で取扱い易い水処理用触媒及び経済的な水浄化法の提供を目的としたものである。本発明に用いられる酸化チタンは塗料や化粧品、歯磨き粉などにも使われており、耐候性や耐久性に優れ、無毒かつ安全など、数多くの利点を持っている。そのため、多孔体を酸化チタンで被覆した本発明による水処理用触媒は、基材の多孔体がシリカゲルのように水に弱いものであってもその欠点が改善され、耐水性や耐候性、耐久性などにおいて優れた特性を示す。そして、本発明による水処理用触媒は、電灯あるいは太陽光などの外部からの光を受けて酸化チタン膜に生成した電子と正孔が、吸着されていた過酸化水素、オゾン、酸素などの酸化剤と反応して、極めて大きな酸化ポテンシャルを有する活性酸素種を生成し、その強力*

な酸化力により、水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を分解するが、光触媒が多孔質であるため、環境汚染物質の濃度が薄い場合でも吸着することにより、迅速に、かつ効果的に分解除去することができる。しかも、酸化チタン膜の表面に白金あるいはロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛などを被覆すれば、その触媒作用により分解除去効果がさらに増大する。この場合、光触媒が多孔質であるため、金属がうまく分散して光触媒を被覆するので、金属の触媒作用を特に効果的に引き出すことができる。

【0026】さらに、本発明による水処理用触媒は、廃水処理あるいはプールや貯水の浄化だけでなく、菌やカビの繁殖防止を効果的に行うことができるなど、幅広い用途に適用できる。そして、酸化チタン膜の上に白金やロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛などの金属皮膜を被覆した場合には、その触媒作用により金属皮膜が抗菌抗カビ作用を持っているため、膜上の雑菌及びカビの繁殖を効果的に防止することができる。本発明による水処理用方法は、光を照射するだけで、低コスト・省エネルギー的にかつメンテナンスフリーで行うことができ、過酸化水素やオゾン、酸素をただ単に溶液に添加する場合と異なって、吸着させているため、無駄に消費されるものが少なくなって有効に使用できるので、経済的な効果が大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 栄次

愛知県海部郡佐屋町大字善太新田字古株41番地

(72)発明者 伊勢田 耕三

三重県桑名市大山田4丁目11番1号